

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 544 322

②① N° d'enregistrement national :

83 06262

⑤① Int Cl³ : C 08 G 18/81; B 32 B 17/00; C 08 G 18/32;
C 08 J 5/24; D 06 N 7/06.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 13 avril 1983.

③① Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 42 du 19 octobre 1984.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : Société anonyme dite : STEVENS-GE-
NIN. — FR.

⑦② Inventeur(s) : Jean-Marc Berthier, Pierre Lissac, Yves
Camberlin, Tanh My Lam, Jean-Pierre Pascault et Fran-
çois Viollaz.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Beau de Loménie.

⑤④ Tissus de verre et analogues préimprégnés par un polyuréthane-urée, mélanges réactifs stables correspondants,
procédé de fabrication et application.

⑤⑦ Préparation de polyuréthane-urée.

Le mélange réactif stable conforme à l'invention est caracté-
risé en ce qu'il consiste en un mélange de :

a. Un prépolymère dont les fonctions isocyanate ont été
bloquées par un oxime dont la fonction oxime n'est pas
directement portée par un noyau aromatique,

b. Et un agent d'allongement de chaîne.

Application à la réalisation de pièces stratifiées.

FR 2 544 322 - A1

La présente invention concerne le secteur technique des tissus de verre, carbone, aramide type "KEVLAR", non-tissés, etc ... préimprégnés et de certaines pièces moulées.

En ce qui concerne plus spécialement les préimprégnés, on connaît à ce jour des produits de ce type dont la préimprégnation est réalisée par des formulations réactives à base d'époxydes ou de résines phénoliques ou thermo-stables (poly imides, etc ...).

Les préimprégnés classiques de ce type présentent un certain nombre d'inconvénients.

On ne connaît pas, actuellement, de matériaux préimprégnés par un polyuréthane, stables et résistant bien au vieillissement. On ne connaît que des préimprégnations transitoires qui conduisent à un produit qui doit être, impérativement, utilisé dans les minutes qui suivent la préimprégnation. L'invention permet, pour la première fois, de réaliser des matériaux préimprégnés de polyuréthane et dont la durée de vie ou d'utilisation peut atteindre plusieurs semaines et qui, par ailleurs, résistent au vieillissement.

Il existe donc, actuellement et depuis longtemps, un besoin en un préimprégné de polyuréthane très stable, dans cet état intermédiaire, durant une longue durée et susceptible de conduire à un produit préimprégné fini de caractéristiques au moins comparables à celles des préimprégnés connus de type époxy et autres.

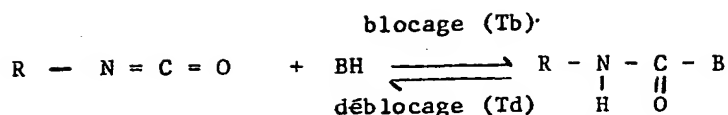
En ce qui concerne certaines pièces moulées par injection ou analogue, à partir d'un mélange réactif à base de polyuréthane, on sait que l'on rencontre des difficultés qui deviennent rapidement insurmontables lorsque l'on cherche à produire des pièces de dimensions importantes (en général à partir de 2 cm d'épaisseur).

L'invention permet de résoudre également ce problème.

La synthèse des polyuréthanes est schématisée dans le tableau I ci-après.

Selon ce schéma, elle se fait en deux étapes qui peuvent également se dérouler simultanément.

On connaît, également, le principe de la réaction de blocage/débloccage des fonctions isocyanate, qui suppose une réaction d'addition réversible sur la double liaison $N = C$, selon :



Le tableau II ci-après rassemble les agents de blocage

5 (BH) connus à hydrogène mobile faiblement acide.

A la suite de cette réaction, trois formulations sont possibles (cf. tableau III ci-après).

La littérature faisant état des agents bloquants ne donne que très peu de précisions en ce qui concerne une caractéristique essentielle, à savoir, la température T_d à partir de laquelle la réaction de déblocage se produit et les fonctions chimiques qui apparaissent durant cette réaction de déblocage.

Cette réaction est appliquée, en général, dans le domaine des peintures et vernis. La température Td de déblocage est très élevée, de l'ordre de plus de 150 ou 180° C. Pour abaisser cette température Td, on connaît certains catalyseurs, comme les naphthénates de métaux, notamment de zinc.

La Demanderesse a mis au point un procédé qui permet, notamment, de fabriquer des matériaux préimprégnés par un polyuréthane et de fabriquer, d'autre part, par coulée, injection, etc ... des grosses pièces en polyuréthane-urée.

Selon l'invention, on peut réaliser la préimprégnation de tissus naturels ou synthétiques, verre, carbone, fibres aramides du type "KEVLAR", polyamides, etc ... ou, encore, de fils unidirectionnels (utilisables ensuite pour former, par exemple, des réservoirs par bobinage), de non-tissés, etc..., en mettant en oeuvre un mélange réactif stable, caractérisé en ce qu'il consiste un un mélange de :

- 30 a) - un prépolymère dont les fonctions isocyanate ont été bloquées
par un oxime dont la fonction oxime n'est pas directement portée
par un noyau aromatique,
b) - et un agent d'allongement de chaîne.

L'obtention de produits utilisables de ce type était, antérieurement, jugée impossible, en raison de la sensibilité bien connue des fonctions isocyanate vis-à-vis de l'humidité.

L'invention propose des mélanges réactifs stables, à

base de polyuréthannes, capables de donner, sous l'action de la chaleur, des polyuréthane-urée présentant d'excellentes propriétés.

Par "action de la chaleur" on entend, non seulement l'apport direct d'énergie thermique, par exemple par une presse chauffante, un four, etc ..., mais, également, l'apport d'énergie thermique par un procédé haute fréquences, micro-ondes, etc ...

L'invention permet, également, pour la première fois, de fabriquer des pièces de dimensions importantes en polyuréthane-urée, en se libérant des contraintes liées au temps de vie en pot limité des systèmes polyuréthane.

Ces deux applications tout à fait nouvelles ont été rendues possibles par la découverte de formulations originales permettant de contrôler le temps de réaction.

L'invention sera mieux comprise par la description qui suit et les dessins annexés.

Les fig. 1 à 10 sont des courbes illustrant certains aspects techniques caractéristiques de l'objet de l'invention.

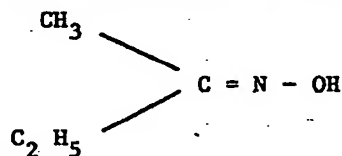
Etude de la réaction de blocage.

La réaction de blocage d'un isocyanate est une réaction exothermique et peut être suivie par calorimétrie différentielle (DSC).

On a utilisé le microcalorimètre METTLER DSC TA 3000.

En ce qui concerne l'isocyanate, on a étudié un monoisocyanate aromatique ($\text{HO} \text{---} \text{N} = \text{C} = \text{O}$) et un diisocyanate aromatique MDI ($\text{O} = \text{C} = \text{N} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{N} = \text{C} = \text{O}$).

Blocage par la méthyléthyl cétoxime de formule :



Les fig. 1 et 2 montrent les spectres DSC du blocage des mono et diisocyanates. On note sur la fig. 1 le blocage de la première fonction isocyanate vers -70°C et de la deuxième fonction à partir de -30°C . On voit que le blocage est terminé à la température ambiante.

La fig. 2 correspond au cas du monoisocyanate. On voit

que le blocage commence à - 60° C pour se terminer à 20° C.

L'étude des réactions de blocage a été effectuée dans le tétrahydrofuranne THF avec introduction de l'oxime dans la capsule DSC à - 100° C.

- 5 Le produit de blocage du ϕ NCO par la cétoxime est cristallisé et fond à 130° C. Une température de fusion identique est obtenue dans le cas du MDI.

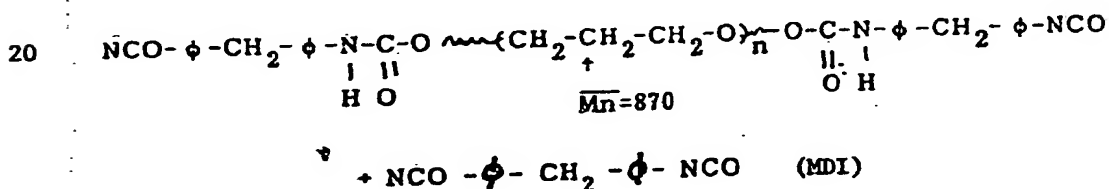
Etude de la réaction de déblocage.

- 10 Le déblocage étant une réaction équilibrée, son étude est difficile par DSC.

On a choisi, pour suivre le déblocage, l'analyse IR par transformée de FOURIER.

- 15 En effet, le pic caractéristique de NCO à 2300 cm⁻¹ se situe dans une zone libre de toute autre résonance et peut donc être facilement détecté (fig. 3).

Les essais ont été également menés dans le cas du système réactif "M 467" commercialisé par la Société DU PONT de NEMOURS correspondant à la formulation suivante :



- 25 On voit qu'il s'agit d'un oligomère α - ω diol de polyéther de masse moyenne en nombre 870 ayant réagi avec un excès de 33 % de MDI (correspondant à la molécule libre du MDI).

Ce système réactif a été bloqué avec un excès de 20% d'agent de blocage cétoxime.

- 30 Cas de la méthyl éthyl cétoxime.

L'apparition du pic NCO libre correspondant au début du déblocage se fait vers 100° C pour le ϕ NCO et le MDI bloqués et vers 80° C pour le système M 467 bloqué.

- 35 On a montré que seul l'agent de blocage du type oxime peut être envisagé pour l'application visée.

Au lieu de la méthyléthylcétoxime, on pourra utiliser toute autre cétoxime, à condition que la fonction cétoxime ne soit pas portée directement par un noyau aromatique.

De manière tout-à-fait préférée, on choisira une cétoxime aliphatique, comme la méthyl éthylcétoxime.

Différents isocyanates ont été testés avec l'agent de blocage du type oxime.

On trouvera, dans le tableau IV ci-après, la liste, la formule et la masse moléculaire de ces isocyanates. Le tableau IV contient, également, la formule de l'agent de blocage (oxime), d'un agent d'allongement de chaîne (isophorone diamine, IPD) et du polyoxytétraméthylèneglycol (POTM 2000).

On a étudié l'équilibre NCO libre \longleftrightarrow uréthane en fonction du type d'isocyanate.

Ces diisocyanates peuvent être classés en deux catégories, les diisocyanates aromatiques, dont le blocage s'effectue à des températures inférieures à la température ambiante, et les diisocyanates aliphatiques, dont le blocage s'effectue entre la température ambiante et 100° C.

On a synthétisé des systèmes réactifs identiques au M 467, précédemment cité, à partir d'une mole d'oligomère α - ω diol poly (tétraméthylène glycol) de masse moyenne en nombre 2000 et de trois moles de diisocyanate.

Ces différents systèmes ont, ensuite, été bloqués par la méthyl-éthyl-cétoxime.

Le pourcentage de déblocage en fonction de la température est présenté sur la fig. 4.

Ces rendements peuvent être facilement portés à des valeurs supérieures à 95 % par consommation de l'isocyanate formé.

Pour calculer ce pourcentage, on se réfère au produit non bloqué pour lequel on fait le rapport des hauteurs du pic NCO et d'un pic invariant (par exemple le pic $\phi - CH_2 - \phi$, dans le cas du MDI). Ce rapport correspond donc à un déblocage de 100 % et sert de référence.

Le produit bloqué est ensuite placé sur une pastille de

KBr dans une cellule IR dont la température est soumise à une montée de 2,5° C/mm.

Le rapport NCO/Pic référencé est ensuite mesuré en fonction de la température.

On voit, sur la fig. 4, que le déblocage se fait dans l'ordre suivant :

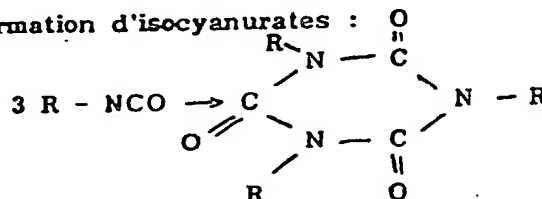
- TDI à 75° C,
- PPDI à 83° C,
- MDI à 87° C,
- CHDI à 115° C.

Les trois isocyanates aromatiques se débloquent donc à basse température entre 75 et 90° C, alors que l'isocyanate aliphatique ne se débloquent pas avant 115° C.

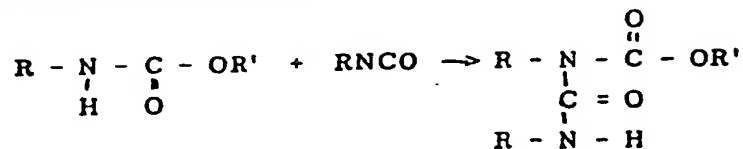
On note, à partir de 150° C, une diminution du taux de NCO libre qui peut être attribuée à des réactions secondaires.

Ces réactions secondaires peuvent être principalement de deux types :

* formation d'isocyanurates :



* formation d'allophanates :



Il semble que, dans le cas présent, ce soit le deuxième type de dégradation qui intervienne.

En effet, on ne note aucune des raies caractéristiques de l'isocyanurate, alors que l'apparition d'un épaulement du pic uréthane à 1700 cm⁻¹ et la diminution en amplitude de la vibration

N - H vont dans le sens de la formation de la fonction allophanate.

Ces réactions secondaires semblent limitées dans le cas du MDI et plus importantes pour le PPDI et le TDI.

5 Quant au CHDI, le déblocage intervient peu avant la dégradation.

On peut remplacer le polyéther POTM par toute autre molécule, telle que polyéthers, polyesters, polybutadiènes, polyépoxydes, polyols, possédant au moins deux fonctions alcool. La masse molaire
10 de ce réactif peut également varier dans un large domaine, par exemple de l'éthanediol jusqu'à des prépolymères de masse molaire supérieure à 5000 g.

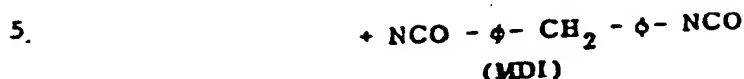
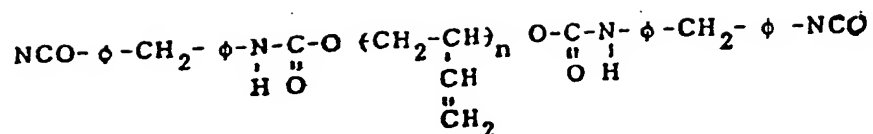
On connaissait, antérieurement, le principe de la catalyse de la réaction de déblocage par différents catalyseurs du type
15 amine tertiaire, naphténates de cobalt, sels d'étain.

La Demanderesse a testé ces différents catalyseurs dans le cas du système poly (tétraméthylène-glycol) - MDI bloqué par l'oxime.

La fig. 5 donne les résultats obtenus avec un catalyseur
20 amine tertiaire (tributylamine, TBA). On voit que le rôle catalytique n'est pas évident. En effet, pour 5 % d'amines, on obtient un déblocage plus faible de 5 % à 150 ° C, alors que pour 10 % d'amine, le taux de déblocage est supérieur de 7 %. Ces différences semblent être de l'ordre de grandeur de l'erreur d'estimation du taux de déblocage
25 par IR (~ 10 %) et ne sont donc pas significatives.

On note, seulement, que pour des pourcentages supérieurs en catalyseur, le taux de déblocage diminue considérablement. Ce résultat paraît logique, dans la mesure où les amines tertiaires sont utilisées comme catalyseur de trimérisation des isocyanates.

30 Les résultats obtenus ont été identiques avec les autres types de catalyseurs. La littérature donne, également, les fonctions éther des prépolymères comme catalyseurs de déblocage. On a donc synthétisé des systèmes réactifs identiques aux précédents, mais à partir d'un oligomère diol polybutadiène (Nippon Soda G 2000) ne
35 contenant donc pas de fonction éther :



Les résultats concernant le déblocage ne sont pas suffisamment différents des précédents pour conclure à un rôle catalytique des fonctions éther.

10 Conclusion :

On voit donc que les diisocyanates aromatiques bloqués par la cétoxime se débloquent entre 75 et 90° C, ce qui est tout à fait compatible avec le type d'utilisation envisagé.

15 La réaction est particulièrement favorisée lorsque les fonctions isocyanate sont portées par des noyaux aromatiques. On pourra donc utiliser avec avantage, outre le TDI, le MDI ou le PPDI, le diphenyldiisocyanate, les diisocyanates analogues et leurs dérivés polyisocyanates.

20 Les diisocyanates aliphatiques bloqués ne pourront quant à eux être utilisés qu'au-dessus de 120° C.

Quant aux différents catalyseurs cités dans la littérature, leur action semble tout à fait douteuse et plutôt nuisible dans la mesure où, aux températures supérieures à 100° C, ils catalysent surtout la dégradation des fonctions isocyanate débloquentes.

25 Systèmes polyuréthannes prépolymères bloqués :

On a effectué une étude viscosimétrique de cinq de ces systèmes, dans l'optique de leur application industrielle.

Ces cinq systèmes sont les suivants :

30	(MDI - POTM 2000)	diisocya $(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n -$
	(TDI - POTM 2000)	diisocya
	(PPDI - POTM 2000)	+ 1 diisocyanate
	(CHDI - POTM 2000)	+ 4 méthyl éthyl cetoxime
	(IPDI - POTM 2000)	(voir tableau I)

35 Les fractions molaires sont identiques pour tous les

systèmes. Les fig. 6 et 7 représentent l'évolution de la viscosité η_0 mesurée en écoulement de COUETTE en fonction de la température. Les mesures sont effectuées à quatre températures différentes (25° C, 40° C, 60° C, 80° C) pour chaque système.

5 On constate que, pour tous les prépolymères, la viscosité diminue très fortement avec la température.

ETUDE DE LA CINETIQUE DE REACTION A PARTIR DES DIFFERENTS SYSTEMES PREPOLYMERES BLOQUES ET D'UNE DIAMINE ALIPHATIQUE (ISOPHORONE DIAMINE).

10 (Etude réalisée à l'aide du calorimètre METTLER TA 3000).

La réaction globale conduisant au produit fini, à partir des systèmes bloqués, comporte un déblocage des fonctions isocyanate et une réaction de celles-ci sur un allongeur de chaîne (diamine).

15 Les cinq systèmes prépolymères bloqués précédents (tableau IV) ont été étudiés.

Les fractions molaires sont les mêmes pour tous : 1 mole de POTM 2000 pour 3 moles de diisocyanate.

20 L'allongeur de chaînes nécessaire à la réaction de réticulation est une diamine : isophorone diamine. C'est un composant très réactif qu'il ne serait pas possible d'utiliser en masse avec des diisocyanates aromatiques sans un blocage préalable des fonctions isocyanate. On voit ici un avantage déterminant de la voie blocage-déblocage selon l'invention.

25 L'isophorone diamine présente l'avantage d'être liquide à la température ambiante et permet donc un mélange à des températures modérées.

Le principe de la mesure est simple : on place le mélange (système bloqué + allongeur de chaîne diamine) dans une enceinte chauffante. On procède à une montée en température de 20° C à 200° C. 30 On mesure ainsi le flux de chaleur exothermique dû à la réaction et, par suite, on peut faire une simulation de cinétique de réaction à diverses températures isothermes.

35 On pourra remarquer que tous les systèmes ont donné des résultats positifs. Dans tous les cas, il y a eu déblocage des fonctions isocyanate, puis, réaction avec l'allongeur de chaînes qui

déplace l'équilibre.

On a porté, sur la fig. 8, les différents thermogrammes obtenus. De -150°C à $+30^{\circ}\text{C}$, le comportement est identique et correspond aux différentes transitions de la séquence polyéther.

5 On observe, à -80°C , la transition vitreuse de la partie amorphe du POTM, suivie d'une cristallisation partielle entre -40 et 0°C .

La fusion de la partie cristalline du POTM intervient ensuite vers 5°C avec un maximum à $+20^{\circ}\text{C}$.

10 Le comportement des divers systèmes bloqués diverge aux plus hautes températures en fonction du type d'isocyanate utilisé.

En ce qui concerne les deux diisocyanates aliphatiques (IPDI et CHDI), on n'observe aucune transition au-dessus de 30°C . L'absence d'interactions cristallines explique donc bien les faibles viscosités observées.

15 Dans les cas du TDI et du MDI, on observe une fusion cristalline à 40°C , probablement due aux interactions de fin de chaîne. Pour ces deux produits, aucune interaction cristalline ne subsiste donc au-dessus de 40°C .

20 Le cas du PPDI semble significatif. On observe, en effet, la disparition d'interactions cristallines jusqu'à des températures de l'ordre de 130°C , ce qui explique bien la forte viscosité observée dans le cas des systèmes à base de PPDI.

La fig. 9 présente le flux de chaleur exothermique mesuré pour chaque système. D'après ces résultats, on peut déterminer la température de début de réaction. Si l'on examine les résultats concernant les températures de déblocage des fonctions isocyanate obtenues en analyse IR (fig. 4), on constate que les températures de déblocages et les températures de début de réaction sont très voisines les unes des autres. On peut dire que la cinétique d'allongement des chaînes macromoléculaires est limitée par la cinétique de déblocage, mais qu'elle a pour effet de déplacer l'équilibre en faisant disparaître, dès leur apparition, les fonctions - NCO.

30 A partir de ces premiers résultats, on peut faire une simulation de cinétique à différentes températures. Par exemple, la

fig. 10 donne l'avancement de la réaction en fonction du temps à des températures données pour le système MDI bloqué + diamine. Le tableau V indique les temps de réaction nécessaires pour obtenir 90 % de la réaction à des températures données.

5 On peut donc classer les systèmes en deux catégories :

- ceux réagissant à basse température : TDI, MDI, PPDI,
- et ceux réagissant à hautes températures : CHDI, IPDI.

10 On constate, néanmoins, que pour les températures optimales de mise en oeuvre, températures correspondant aux maximum des courbes de la fig. 3, les temps de réaction sont courts.

Ces résultats confirment l'intérêt des compositions décrites pour les applications industrielles envisagées, puisque les mélanges obtenus sont parfaitement stables à la température ambiante et réagissent en des temps très courts, de l'ordre de quelques minutes, à des températures comprises entre 100 et 130° C.

15 On peut remplacer l'isophorone diamine, comme allongeur de chaîne, par tout autre produit possédant au moins deux fonctions amine. On utilisera, de préférence, des amines liquides et peu volatiles ; la stoechiométrie de la réaction devra être maintenue.

20 On notera, à cet égard, que les diols ne fonctionnent pas comme allongeurs de chaîne car ils sont trop peu réactifs.

Les exemples suivants illustrent l'invention, sans toutefois en limiter la portée.

A - PREPARATION DES PREPOLYMERES BLOQUES :

25 Exemple n° 1 :

On prend 100 g d'un polyéther polyoxytétraméthylène glycol (ou POTM) de masse molaire mesurée par ailleurs et égale à 2390 g/mole.

30 On fait réagir les fonctions alcool de ce prépolymère avec 21,8 g de toluène diisocyanate (TDI). La réaction a lieu en masse à la température de 65° C pendant 1 h.

35 On introduit ensuite 18 g de méthyléthyl cétoxime MECO (agent de blocage). La réaction a toujours lieu en masse à la température de 30° C pendant 30 mn. On obtient ainsi un prépolymère possédant des fonctions isocyanate bloquées.

La proportion des réactifs peut être très variable (on peut prendre, par exemple, une mole de POTM, 10 moles de TDI et 11 moles de MECO). L'essentiel est d'être proche de la stoechiométrie en fonction de la réaction et, de préférence, d'être rigoureusement à la valeur 1.

Exemple n° 2 :

On utilise les mêmes réactifs que dans l'exemple n° 1, mais toutes les réactions ont lieu en solution à 20 % en poids dans la méthyl éthyl cétone. Le solvant peut avoir comme rôle de diminuer la viscosité du prépolymère possédant des fonctions isocyanate bloquées, mais également, de permettre une meilleure réaction lorsque les produits sont trop visqueux en masse.

A la place de la méthyl éthyl cétone, on peut utiliser tout solvant ne réagissant pas avec les fonctions isocyanate.

La température des réactions peut être adaptée en fonction de ce que souhaite l'utilisateur, mais les plages de températures suivantes sont recommandées :

- $60^{\circ} \text{C} < T < 120^{\circ} \text{C}$ pour la réaction des fonctions - OH + NCO,
- $10^{\circ} \text{C} < T < 50^{\circ} \text{C}$ pour la réaction des fonctions - NCO + cétoxime.

Exemple n° 3 :

On utilise 100 g de prépolymère à groupes isocyanate "ADIPRENE L-315" (DU PONT) dont la teneur nominale en fonctions - NCO est de 9,45 % et on fait réagir ce prépolymère avec 19 g de MECO, en masse, à la température de 30°C .

On obtient ainsi, directement, un prépolymère "ADIPRENE L-315" bloqué.

A la place de l'"ADIPRENE L-315" on peut utiliser tout prépolymère à fonctions isocyanate du commerce (produits commercialisés par les Sociétés DU PONT, CYANAMID, UNIROYAL, BAYER, etc ...).

B - PREPARATION DU MELANGE REACTIF :

Exemple n° 4 :

On prend 100 g du prépolymère possédant des fonctions isocyanate bloquées de l'exemple n° 1 et on le mélange avec 10,5 g d'isophorone diamine. On obtient, ainsi, 110,5 g de mélange réactif.

Le mélange réactif peut être préparé en masse, comme

précédemment ou en solution dans des solvants, comme la méthyl éthyl cétone. La préparation en solution permet alors d'utiliser des amines solides solubles dans ces solvants.

C - FABRICATION DE POLYURETHANNE-UREE :

5 Exemple n° 5 :

On prend 10 mg du mélange réactif préparé en masse selon l'exemple n° 4. Ces 10 mg sont introduits dans une capsule d'analyseur thermique différentiel. On procède à une montée en température de 20° C à 200 ° C, à une vitesse de 10° C/mm. On mesure ainsi le
10 flux de chaleur exothermique dû à la réaction de déblocage des fonctions isocyanate, puis à la réaction avec la diamine. Ensuite, on peut faire une simulation de cette cinétique de réaction de formation du polyuréthane-urée à diverses températures isothermes.

Dans le cas de l'exemple, la réaction démarre à 75° C.
15 Le maximum d'exothermie se trouve vers 100° C et la chaleur dégagée est de 50 J/g. Lors d'un isotherme à 120° C, 99 % de la réaction a eu lieu après 10 mn, 4 mn à 130° C ... On remarque la faible exothermie de la réaction. Dans les mêmes conditions de mesure, une réaction entre un prépolymère époxyde et son durcisseur nécessite de l'ordre
20 de 400 J/g.

Pour tous les systèmes étudiés, on retrouve cette faible exothermie de la réaction. Par contre, les températures de début T_d et de maximum T_m de la réaction dépendent de la nature des fonctions isocyanate et des fonctions amine. T_d peut varier entre 70 et
25 160° C selon les systèmes.

Exemple n° 6 :

On prend 20 g du mélange réactif préparé en masse selon l'exemple n° 4, que l'on introduit dans un moule à température ambiante. Le moule est ensuite placé dans une étuve à 120° C. On tire
30 légèrement sous vide. On obtient une plaque de polyuréthane-urée de dimensions 100 x 70x1 mm que l'on démoule au bout de 30 mn.

Ce polymère présente une transition vitreuse T_g à - 80° C un module d'élasticité à température ambiante égal à $5 \cdot 10^{7,8} \text{ N/m}^2$.

Le module d'élasticité mesuré à 80° C est de $1,5 \cdot 10^{7,7} \text{ N/m}^2$.
35

Exemple n° 7 :

La durée de vie en pot d'un mélange réactif "ADIPRENE L-315" + "MOCA" (4,4' - méthylène bis (2- chloroaniline)) est de 1 mm à 110° C. La "MOCA" cristallisant à plus basse température, il n'est pas possible d'améliorer, de manière sensible, cette durée de vie en pot.

Si on reprend le produit L 315-bloqué préparé dans l'exemple n° 3, il est possible de le mélanger avec le durcisseur "MOCA". Le mélange peut se faire en solution dans la méthyl éthyl cétone à température modérée ($T \leq 60^\circ \text{C}$). Il peut également se faire en masse, à chaud ($T = 100-110^\circ \text{C}$) et, dans ce cas, le temps de mélange doit être très bref (quelques secondes) pour éviter une trop grande augmentation de la viscosité.

Quel que soit le mode de préparation, le mélange est ensuite ramené à température ambiante. Il présente une très bonne stabilité à cette température, supérieure à un mois.

Cet exemple montre l'intérêt d'utiliser la réaction de blocage pour une formule industrielle qu'il est difficile d'employer pour la fabrication de grosses pièces nécessitant des temps de coulée ou d'injection proches d'une minute.

Ce mélange réactif peut ensuite être mis en oeuvre comme dans le cas de l'exemple n° 6. Jusqu'à 60° C, les durées de vie en pot sont suffisamment longues pour permettre la mise en oeuvre de pièces massives.

25 Exemple n° 8 :

On a préparé une plaque de polyuréthane-urée selon l'exemple n° 6. Ce polymère présente une transition vitreuse T_g à -80°C .

Le module mesuré en dynamique à température ambiante égale $1,5 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$.

Le module mesuré en dynamique à 80°C égale 10^7 N/m^2

On a préparé une plaque de polyuréthane-urée par réaction d'allongement de chaînes en solution (synthèse classique des polyuréthannes-urée). Ce polymère présente une transition vitreuse T_g à -80°C .

Le module mesuré en dynamique à température ambiante égale $2 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$.

Le module mesuré en dynamique à 80°C égale $1,4 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$.

Exemple n° 9A: Préimprégnation :

5 On utilise un tissu de verre sergé, 2 lie 2, 200g/m² de référence, connu de l'homme du métier, 1035 finish (apprêt) Z 6040 (ou A 1100).

Le bain d'imprégnation consiste en une solution stable obtenue par mise en oeuvre de l'exemple n° 4 ci-dessus, selon la
10 variante en solution dans la méthyl éthylcétone, de manière à obtenir les caractéristiques suivantes :

- viscosité BROOKFIELD : $100 - 200 \text{ mPa.s}^{-1}$,
- extrait sec (2 h à 80°C) : $50 - 55 \%$.

15 On réalise l'imprégnation au trempé (par voie solvant) suivi d'un séchage de 15 minutes à 60°C .

On obtient ainsi un préimprégné dont :

- . le taux pondéral de résine sèche est de $30 - 35 \%$,
- . le taux de matières volatiles (1/4 h à 80°C) est de $3 - 4 \%$,
- . l'écoulement à chaud de la résine (essai de compression à chaud,
20 4 plis, 145°C , 1 bar, 10 mn), est de 15 à 20% .

La stabilité de ce préimprégné dans le temps est tout à fait remarquable. Au terme de deux mois de stockage, dans les conditions classiques de stockage des préimprégnés, c'est-à-dire à -18°C , l'évolution de la réaction n'est que de 1 à 2% .

25 Après un stockage de 15 jours à la température ambiante, le préimprégné est encore drapable, c'est-à-dire qu'il peut encore être mis en forme.

Exemple n° 9 B : Stratifié de polyuréthane-urée :

On réalise un stratifié de 20 plis du préimprégné obtenu
30 à l'exemple 9 A, ce qui conduit à une épaisseur du stratifié d'environ 3 mm, par chauffage à $125^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, durant 45 mn, sous vide, ce chauffage étant éventuellement suivi d'une postcuisson de 15 mn à 160°C . Le stratifié est obtenu entre les plateaux d'une presse chauffante avec cales latérales.

35 On fabrique des éprouvettes de $2 \times 2 \times 0,8 \text{ cm}$ qui présentent d'excellentes propriétés d'adhésion entre couches : au cours d'un essai de cisaillement, aucun délaminage ne se produit.

Ces éprouvettes présentent de plus une très bonne résistance au choc.

Un essai à 12 m/s ne provoque ni délaminage, ni cassure, ni endommagement. A titre de comparaison, un stratifié époxy comparable casse dans un tel essai.

On note enfin une très bonne résistance à l'abrasion et aux produits chimiques, caractéristiques connues des polyuréthanes.

Exemple n° 10 A : Préimprégné :

On reprend le bain d'imprégnation de l'exemple 9 A, sauf en ce que l'on remplace le TDI par le PPDI dans l'exemple n° 4, et en ce que la température d'imprégnation est de 70°C au lieu de 60°C.

On obtient un préimprégné de caractéristiques très voisines de celui obtenu à l'exemple n° 9 A.

Exemple n° 10 B : Stratifié de polyuréthane-urée :

On opère comme dans l'exemple n° 9 B, mais à partir du préimprégné obtenu à l'exemple n° 10 A et en fabricant un stratifié de seulement 6 plis (épaisseur environ 1 mm).

Le stratifié obtenu présente des propriétés identiques à celles du stratifié obtenu à l'exemple n° 9 B.

Exemple n° 11 A : Préimprégné :

On utilise le tissu décrit dans l'exemple n° 9 A et le bain obtenu par mise en oeuvre de l'exemple n° 4, mais cette fois sans solvant.

On fait passer le tissu dans le bain d'imprégnation dont la viscosité a été réduite par la température (voie "hot melt") : la viscosité est de $8000 \pm 1000 \text{ mPa.S}^{-1}$ à 50°C (cf. Fig. 7, courbe 3).

On obtient un préimprégné dont les caractéristiques (taux de résine, écoulement à chaud, matières volatiles) sont du même ordre que pour le préimprégné de l'exemple n° 9 A.

Exemple n° 11 B : Stratifié :

On a fabriqué, comme dans les exemples n° 9 B et 10 B, deux stratifiés de, respectivement, 20 et 6 plis qui présentent les caractéristiques décrites dans ces deux exemples précédents.

REVENDECATIONS :

- 1 - Mélange réactif stable pour préparation de polyuréthane-urée sous l'action de la chaleur, caractérisé en ce qu'il consiste en un mélange de :
- 5 a) - un prépolymère dont les fonctions isocyanate ont été bloquées par un oxime dont la fonction oxime n'est pas directement portée par un noyau aromatique,
- b) - et un agent d'allongement de chaîne.
- 10 2 - Mélange réactif selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxime est un oxime aliphatique.
- 3 - Mélange réactif selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'oxime est le méthyléthylcétoxime.
- 4 - Mélange réactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'agent d'allongement de chaîne est un composé comportant au moins deux fonctions amine.
- 15 5 - Mélange réactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent d'allongement de chaîne est l'isophorone diamine.
- 20 6 - Mélange réactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le prépolymère (a) est obtenu par réaction d'un prépolymère de départ comportant au moins deux fonctions alcool sur un diisocyanate, puis blocage par l'oxime.
- 7 - Mélange réactif selon la revendication 6, caractérisé en ce que le prépolymère de départ est un polyéther polyoxy-tétraméthylèneglycol (POTM).
- 25 8 - Mélange réactif selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que le diisocyanate est un composé dont les fonctions isocyanate sont portées par des noyaux aromatiques.
- 30 9 - Mélange réactif selon la revendication 8, caractérisé en ce que le diisocyanate est le toluènediisocyanate (TDI), le diphenylméthane diisocyanate (MDI), le paraphénylènediisocyanate (PPDI) ou le diphenyldiisocyanate.
- 10 - Préimprégné stable de polyuréthane, caractérisé en ce qu'il consiste en un tissu ou fil naturel ou synthétique, ou un
- 35

non-tissé, préimprégné par un mélange réactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

11 - Préimprégné selon la revendication 10, caractérisé en ce que le tissu est un tissu de verre, carbone, de fibres aramides,
5 ou de polyamides.

12 - Préimprégné selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que l'imprégnation a été réalisée par voie avec solvant ou sans solvant ("hot melt").

13 - Stratifiés obtenus par pressage à chaud des préim-
10 prégnés selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, dans lesquels le support d'imprégnation est un tissu ou un non-tissé.

14 - Articles tels que réservoirs et analogues obtenus par bobinage à chaud de préimprégnés selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, dans lesquels le support d'imprégnation est un
15 fil.

15 - Pièces moulées en polyuréthane-urée obtenues par coulée ou injection d'un mélange réactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 et chauffage.

- Synthèse des polyuréthannes


$$\text{OCN} - \text{[Benzene Ring]} - \text{N} - \text{C} - \text{O} - \text{Macrodiol} - \text{O} - \text{C} - \text{N} - \text{[Benzene Ring]} - \text{NCO}$$

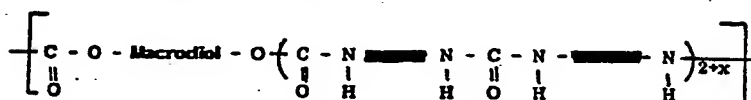
$$\begin{array}{ccccccc} | & & | & & & & | \\ \text{H} & & \text{O} & & & & \text{O} \\ & & & & & & | \\ & & & & & & \text{H} \end{array}$$

$$\left[\text{C} \begin{array}{c} | \\ \text{O} \end{array} - \text{O} - \text{Macrodiol} - \text{O} - \left(\text{C} \begin{array}{c} | \\ \text{O} \end{array} - \text{N} \begin{array}{c} | \\ \text{H} \end{array} - \text{N} \begin{array}{c} | \\ \text{H} \end{array} - \text{C} \begin{array}{c} | \\ \text{O} \end{array} - \text{O} - \right)_{2+x} \right]$$

↑

séquence souple **segment rigide**

ou bien allongement des chaînes avec une diamine



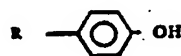
2ème étape bis : réticulation par un composé (alcool ou isocyanate) de fonctionnalité supérieure à 2

2ème étape ter : réticulation par polymérisation des fonctions isocyanates

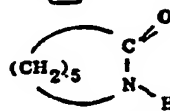
- TABLEAU II -

- Liste des différents agents bloquants rencontrés dans la littérature

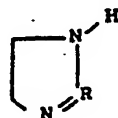
• phénol

R = H, NO₂, Alkyle

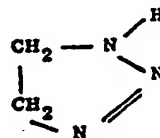
• ε-caprolactame



• imidazoline



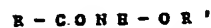
• triazole



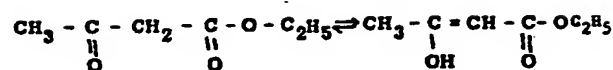
• oxime



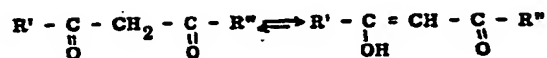
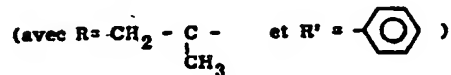
• oxamates



• ester acétoacétique

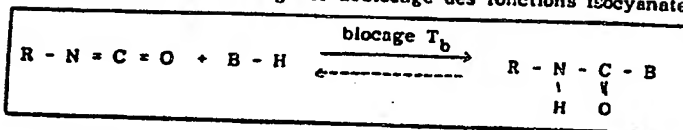


• β-dicétone

• esters de l'acide
hydroxamique

- TABLEAU III -

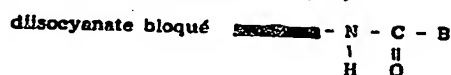
- Réactions de blocage et déblocage des fonctions isocyanates



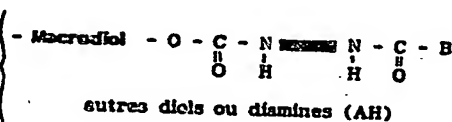
1ère possibilité de formulation :

HO - Macrodiol - OH

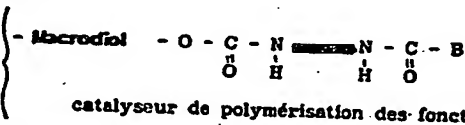
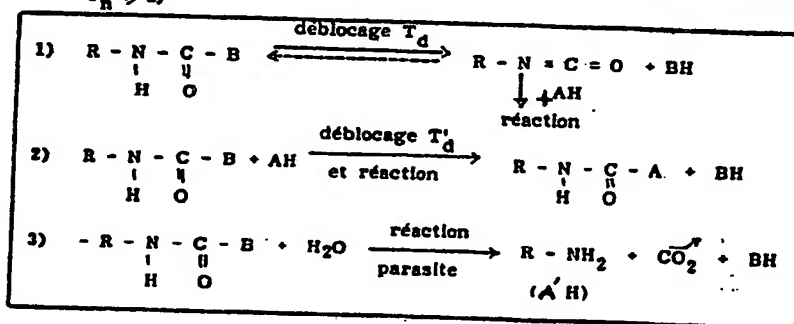
autres diols ou diamines (AH)



2ème possibilité :



3ème possibilité :

(Les différents réactifs : isocyanates, alcools et amines peuvent être de fonctionnalité : $F_n \geq 2$)

- TABLEAU IV -

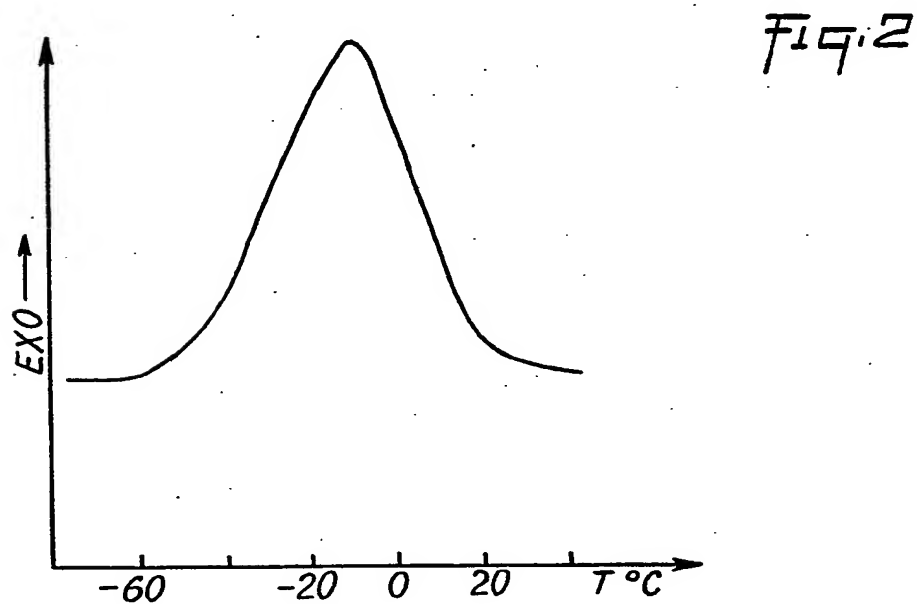
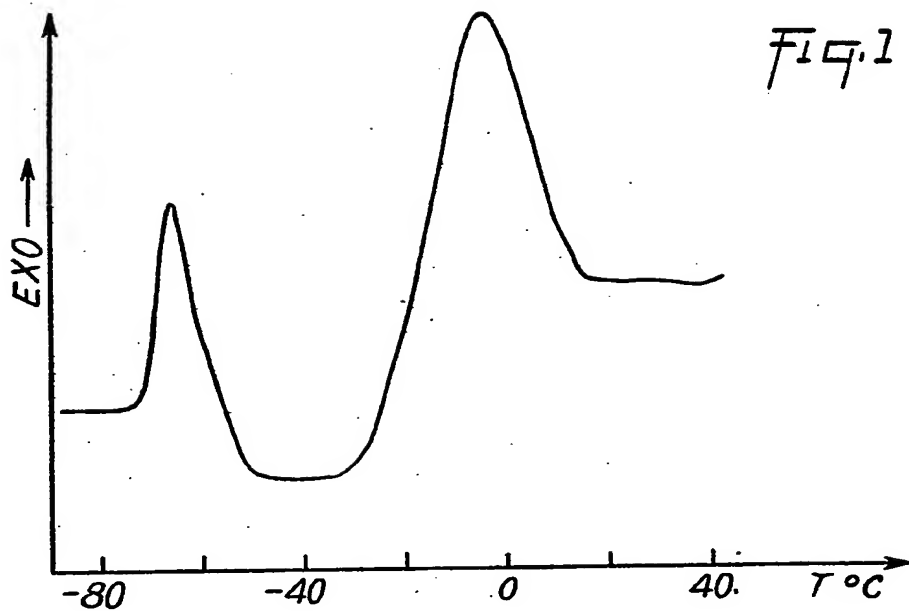
Caracté- risti- ques Produit	STRUCTURE CHIMIQUE	MASSE MOLECULAIRE	FABRICANT
MDI	Diphénylméthane diisocyanate $\text{NCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NCO}$	250 solide	UP JOHN 125 M
TDI	Toluène diisocyanate $\text{NCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3$	174 liquide	FLUKA
PPDI	Paraphénylène diisocyanate $\text{NCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NCO}$	160 solide	AKZO CHEMIE ELATE 160
CHDI	Trans 1-4 cyclohexane diisocyanate $\text{NCO} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{NCO}$	166 solide	AKZO CHEMIE ELATE 166
IPDI	Isophorone diisocyanate $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{CH}_2 - \text{NCO}$	222 liquide	VEBA CHEMIE
OXIME	Agent de blocage = Ethyl Methyl Cétoxime $\text{OH} - \text{N} = \text{C} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$	87 liquide	FLUKA
IPD	Allongeur de chaîne = Isophorone diamine $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{CH}_2 - \text{NCO}$	170 liquide	VEBA CHEMIE
POTM 2000	Polyoxytétraméthylène glycol $\text{OH} - \left[(\text{CH}_2)_4 \right] - (\text{CH}_2)_4 - \text{OH}$	2300	DU PONT

- TABLEAU V -

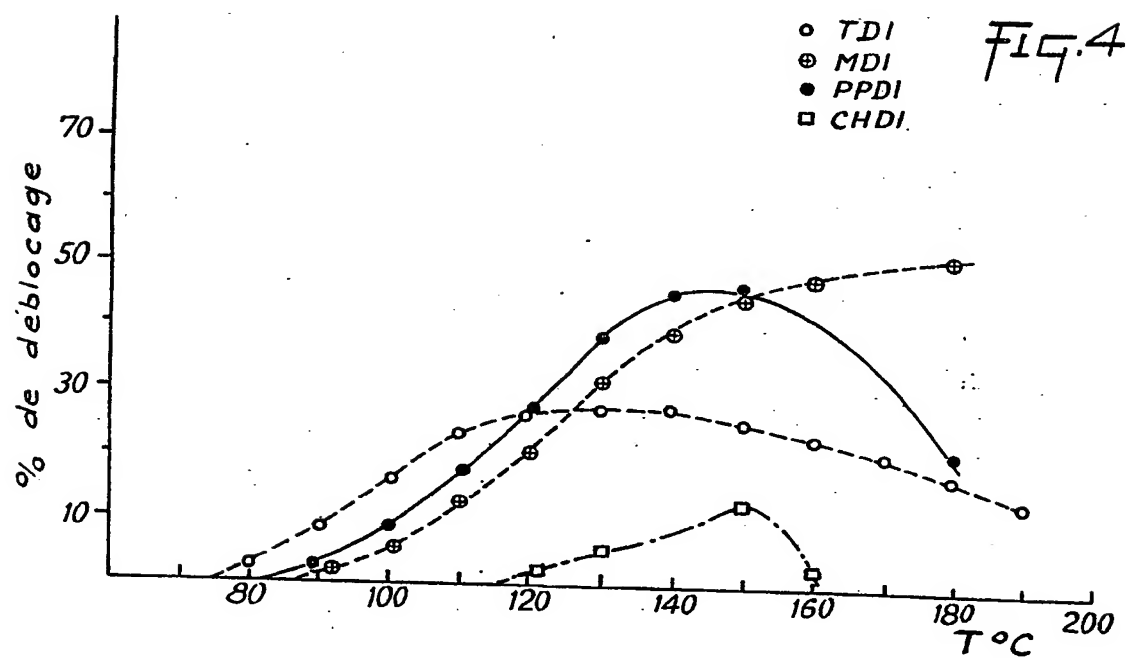
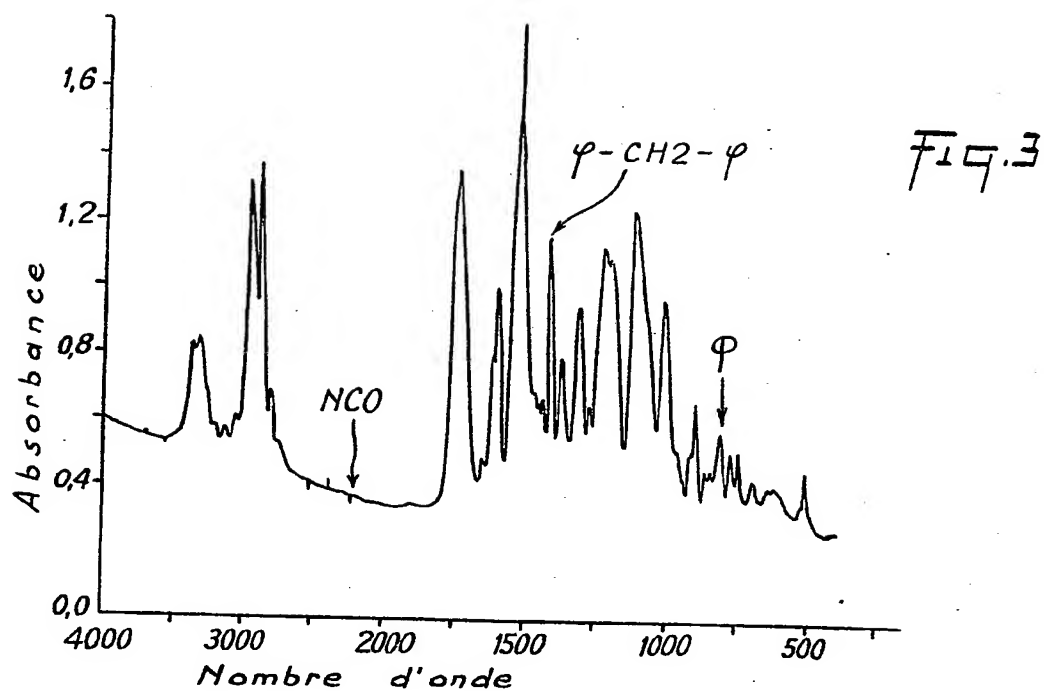
Températures Systèmes	100° C	120° C	130° C	140° C	150° C	160° C
(TDI-POTM 2000) bloqué + diamine IPD	13 mn	3 mn	1 mn 30			
(MDI-POTM 2000) bloqué + diamine IPD	36 mn	6 mn	2 mn 30	1 mn		
(PPDI-POTM 2000) bloqué + diamine IPD	100 mn	9 mn	3 mn	1 mn		
(CHDI-POTM 2000) bloqué + diamine IPD					32 mn	4 mn
(IPDI-POTM 2000) bloqué + diamine IPD			26 mn	10 mn	5 mn	2 mn

TABLEAU DONNANT LE TEMPS NECESSAIRE POUR ATTEINDRE 90 % DE LA REACTION EN
FONCTION DE LA TEMPERATURE DE MISE EN OEUVRE

1/5



215



3/5

Fig. 5

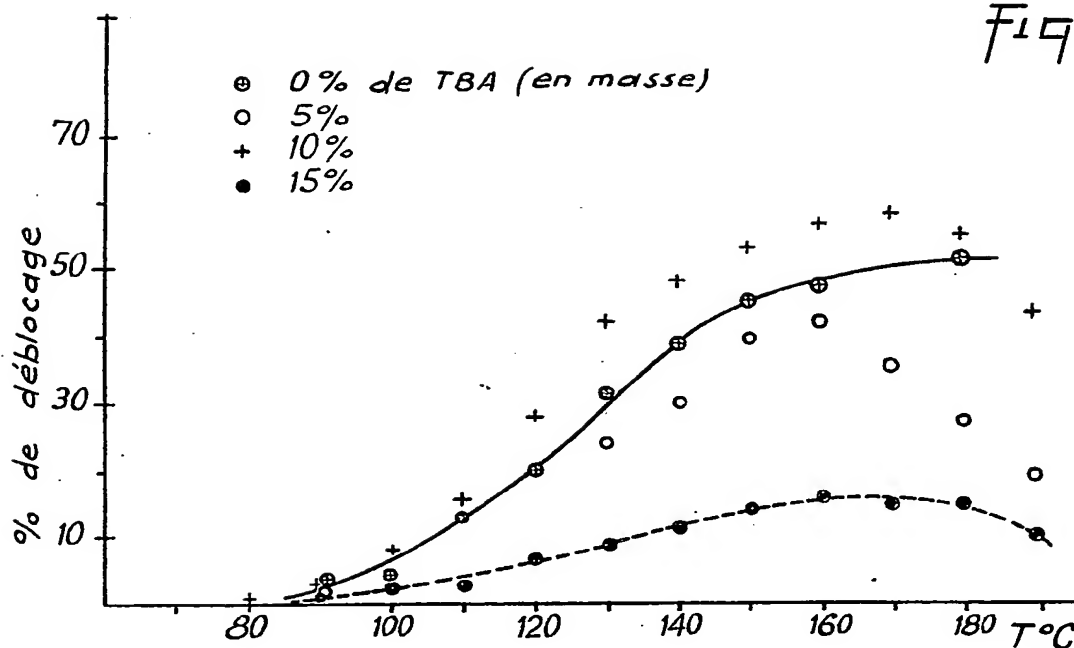
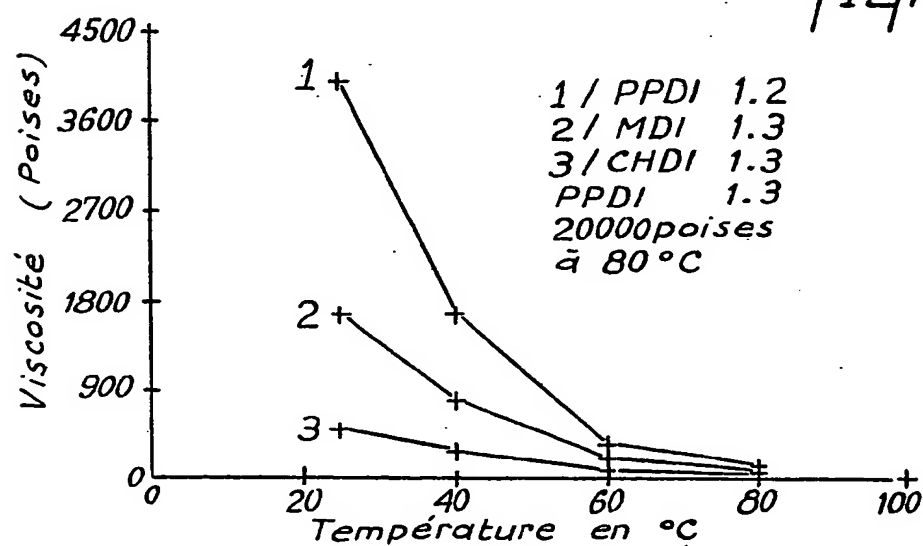
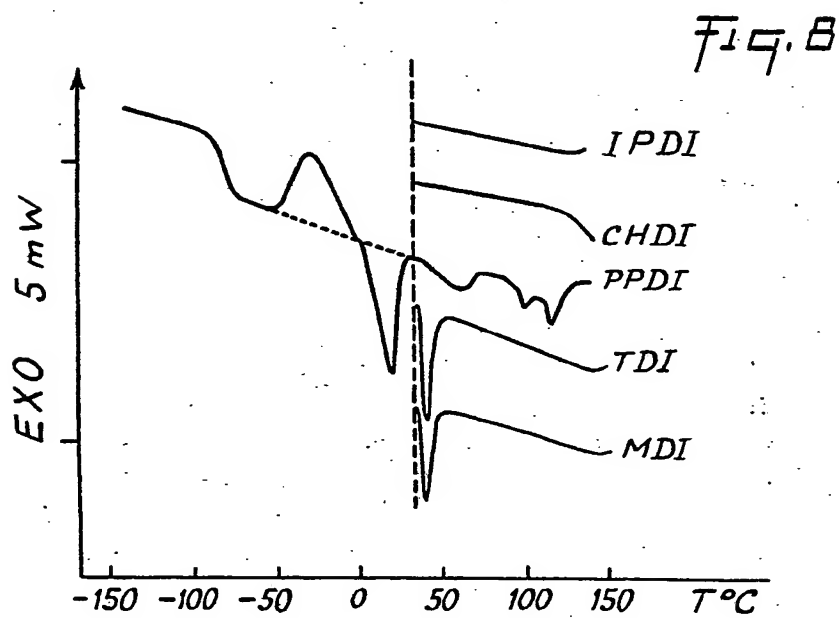
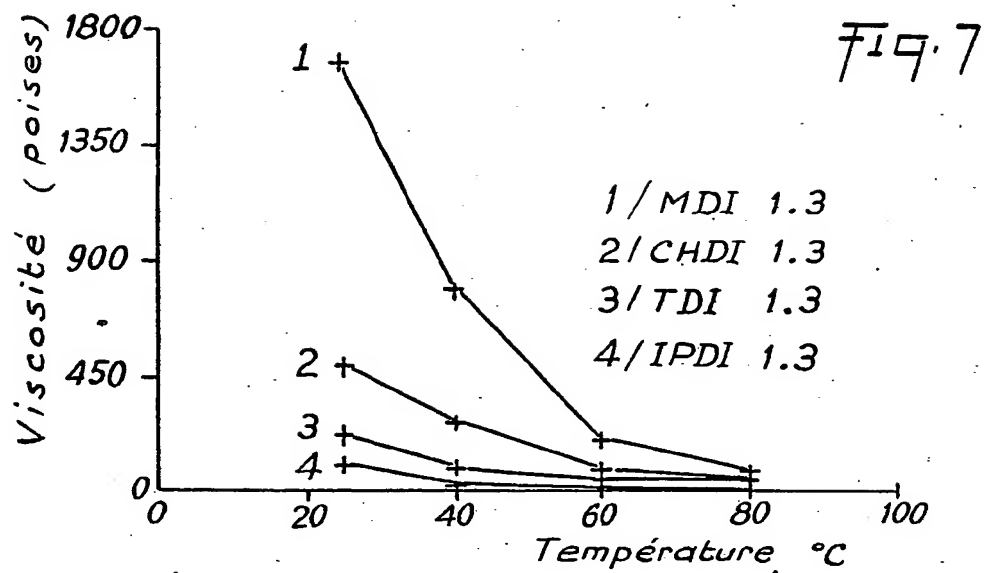


Fig. 6



4/5



5/5

Fig. 9

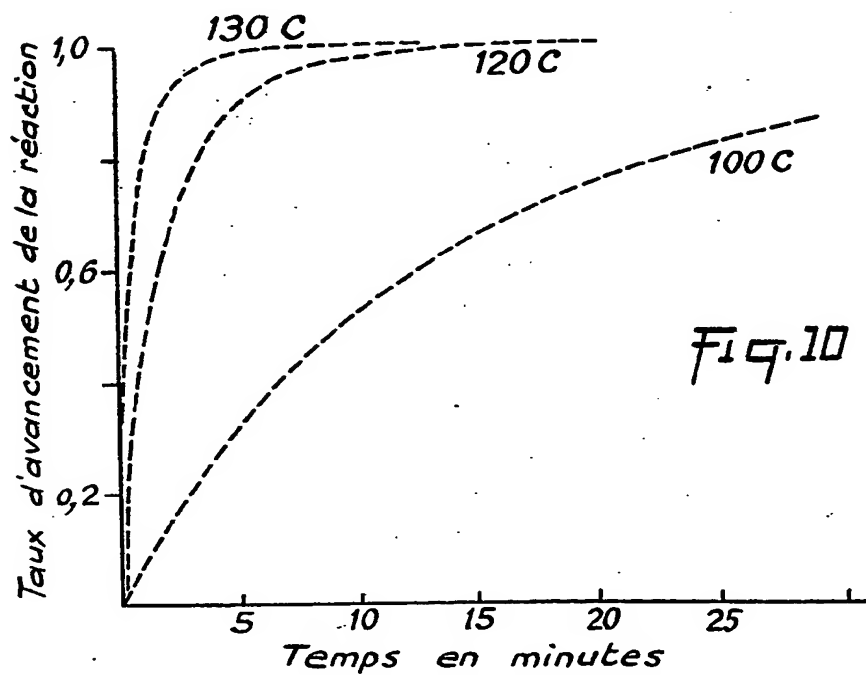
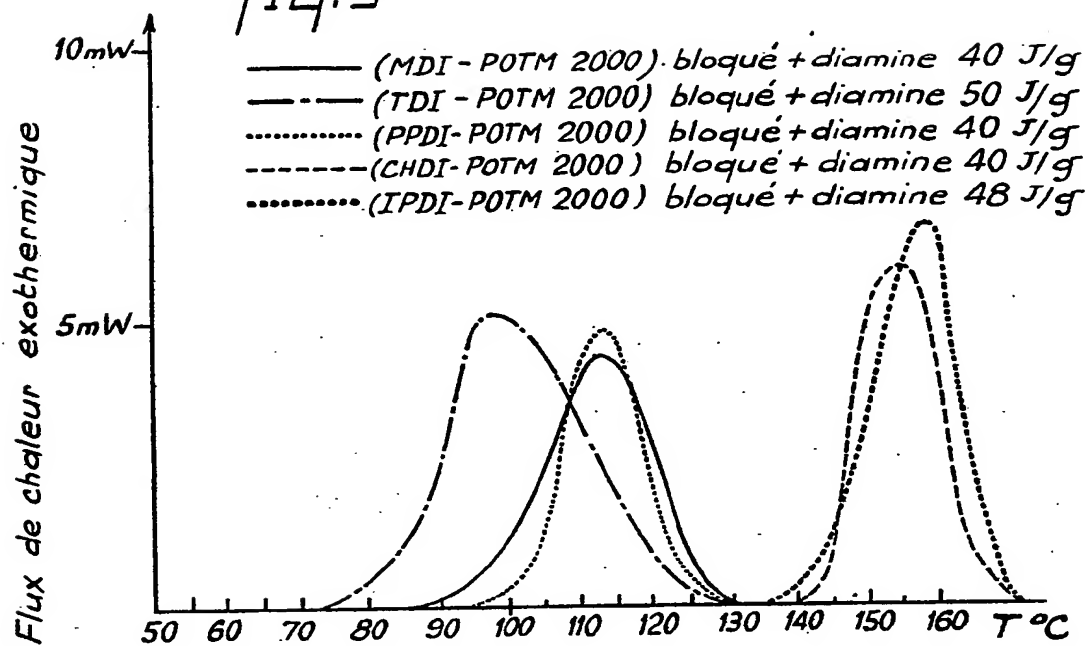


Fig. 10

THIS PAGE BLANK (USPTO)